

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 526 030**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 83 07115**

(54) Composition de caoutchouc comprenant une benzophénone chimiquement liée.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 L 9/00; B 60 C 1/00; C 08 K 5/07.

(22) Date de dépôt ..... 29 avril 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 30 avril 1982, n° 72 680/82.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 4-11-1983.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON ZEON CO., LTD, société de droit japonais. — JP.

(72) Invention de : Shuichi Akita et Toshio Namikuza.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry,  
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne une composition de caoutchouc ayant un degré de rebond amélioré, plus précisément une composition de caoutchouc comprenant comme composant caoutchouteux un polymère caoutchouteux fortement insaturé dans les chaînes moléculaires duquel a été introduite une benzophénone.

Depuis quelques années, pour des raisons d'économie de carburant et de sécurité des voitures, on cherche beaucoup à diminuer la résistance au roulement des pneumatiques d'automobiles et à améliorer leurs caractéristiques de freinage sur routes mouillées, c'est-à-dire leur résistance au dérapage. D'une manière générale, ces propriétés d'un pneumatique sont considérées parallèlement aux caractéristiques viscoélastiques dynamiques de la matière caoutchouteuse constituant la bande de roulement, et elles sont connues pour être incompatibles (voir par exemple la publication Transactions of I.R.I., Vol. 40, pages 239-256, 1964).

Si l'on veut réduire la résistance au roulement d'un pneumatique, il faut que sa bande de roulement ait un haut degré de rebond, et eu égard aux conditions de roulement d'une automobile, le rebond doit être évalué à des températures de 50 à environ 70°C. Par ailleurs, pour améliorer la caractéristique de freinage d'un pneumatique sur une route mouillée, ce qui est important pour la sécurité des voitures, le pneumatique doit avoir une grande résistance au dérapage sur sol mouillé, déterminée au moyen d'un instrument portatif. En conséquence, la matière constituant la bande de roulement doit donner lieu à une grande perte d'énergie en résistance de frottement qui se produit quand le pneumatique glisse sur une route mouillée alors que l'on freine.

Jusqu'à présent, pour obtenir un compromis entre ces deux propriétés incompatibles, on a employé un mélange d'un copolymère styrène/butadiène à 20 - 25 % en poids de styrène lié, avec un caoutchouc de polybutadiène à haute teneur en isomère cis-1,4, à savoir d'au moins 80 moles %, mais ce mélange ne s'est pas avéré donner toute satisfaction en ce

qui concerne la résistance au dérapage sur sol mouillé, et on a essayé d'accroître cette résistance en mélangeant ce mélange avec une résine ou un caoutchouc ayant une température de transition vitreuse élevée (température de transition du second ordre), mais le degré de rebond s'en est trouvé abaissé.

Il faut donc trouver encore une autre amélioration, et c'est précisément l'objet de la présente invention.

La présente Demanderesse a en effet trouvé, d'une manière surprenante, qu'une composition de caoutchouc comprenant au moins 10 % en poids, par rapport au composant caoutchouteux total, d'un polymère caoutchouteux fortement insaturé dans les chaînes moléculaires duquel a été introduite une benzophénone, obtenu par réaction d'un polymère caoutchouteux fortement insaturé "à métal alcalin ajouté" (cette expression désignant un caoutchouc "vivant" du type diène avec un métal alcalin lié aux extrémités des chaînes moléculaires, ou un polymère caoutchouteux fortement insaturé avec un métal alcalin fixé d'une manière aléatoire aux chaînes moléculaires) avec une benzophénone, avait une résistance au dérapage sur sol mouillé égale à celle d'une composition de caoutchouc contenant comme composant caoutchouteux un polymère fortement insaturé sans la benzophénone, avec une bien meilleur degré de rebond.

La présente invention apporte aussi une composition qui, employée pour la fabrication de pneumatiques, réconcilie la résistance au roulement et le freinage sur routes mouillées, c'est-à-dire la résistance au dérapage, qui sont devenues depuis quelques années des propriétés importantes des bandages pneumatiques. Si en effet l'on introduit une benzophénone dans un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène à 20 - 25% en poids de styrène lié, qui a la résistance voulue au dérapage sur sol mouillé, son rebond peut être nettement amélioré sans que la résistance au dérapage sur sol mouillé en soit réduite. On peut ainsi obtenir avec le caoutchouc ci-dessus seul, une composition ayant à

à de hauts degrés, d'une manière satisfaisante, les deux propriétés indiquées. De plus, en associant un caoutchouc résultant de la fixation d'une benzophénone sur un caoutchouc de polybutadiène à 80 moles % au moins de liaisons

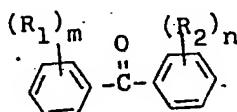
- 5      cis-1,4 et qui a un haut rebond, avec un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène à 30 % en poids au moins de styrène lié et qui a un degré suffisant de résistance au dérapage sur sol mouillé, mais un faible degré de rebond, on peut obtenir une composition ayant d'une manière satisfaisante les deux propriétés ci-dessus. En mélangeant un cacoutchouc résultant de la fixation d'une benzophénone sur un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène à 30 % en poids au moins de styrène lié, avec un caoutchouc de polybutadiène à 80 moles % au moins de liaisons cis-1,4,
- 10     15    on peut ainsi obtenir une composition ayant d'une manière satisfaisante les deux propriétés indiquées ci-dessus. En outre, si l'on mélange un caoutchouc résultant de la fixation d'une benzophénone sur un caoutchouc de polybutadiène à 80 moles % au moins de liaisons cis-1,4, avec un caoutchouc résultant de la fixation d'une benzophénone sur un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène à 30 % en poids au moins du styrène lié, on peut également obtenir une composition ayant d'une manière satisfaisante les deux propriétés ci-dessus indiquées.
- 20     25    On peut aussi employer les compositions selon cette invention si un haut rebond est nécessaire alors qu'une grande résistance au dérapage sur sol mouillé n'est pas particulièrement nécessaire.

- 30     35    Les caoutchoucs de polymères fortement insaturés dans lesquels on introduit une benzophénone conformément à la présente invention comprennent des caoutchoucs de polymères ou de copolymères à motifs de diène tels que le butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène, ainsi que des caoutchoucs de polymères ou de copolymères de cyclo-oléfines comme le cyclopentène et le cyclo-octène, avec une double liaison carbone-carbone dans la chaîne polymère, quelque soit la méthode de polymérisation (en solution, en émulsion etc...). Des exemples particuliers en sont le caoutchouc de polybutadiène (à haute teneur en liaisons cis-1,4, à faible

teneur en liaisons cis-1,4, à faible et haute teneur en liaisons 1,2, etc...), les caoutchoucs de polyisoprène (à haute teneur en liaisons cis-1,4, faible teneur en liaisons cis-1,4 etc...), les caoutchoucs de polychloroprène, les caoutchoucs de copolymères styrène/butadiène (dont la teneur en styrène lié ne dépasse pas 50 % en poids, à basse en haute teneur en liaisons 1,2 etc...), les caoutchoucs de copolymères styrène/isoprène (par exemple ceux dont la teneur en styrène lié ne dépasse pas 50 % en poids), les caoutchoucs de copolymères butadiène/isoprène où acrylonitrile/butadiène, les caoutchoucs de polypentadiène, les caoutchoucs de copolymères butadiène/pipérylène ou butadiène/propylène, le polypenténamère et le polyocténamère, et les caoutchoucs de copolymères cyclopentène-dicyclopentadiène, exemples qui ne sont qu'illustratifs et ne limitent aucunement la portée de l'invention. Des exemples de benzophénones utilisables sont la 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, la 4,4'-bis(dibutylamino)-benzophénone, la 4,4'-diaminobenzophénone, et la 4-diméthylaminobenzophénone, celles ayant un ou plusieurs groupes amino, alkylamino ou dialkylamino sur un cycle benzénique ou sur les deux étant particulièrement préférables. Sont également utilisables les benzophénones ayant comme substituants un ou plusieurs groupes alcoxy, atomes d'halogènes ou radicaux hydrocarbonés, par exemple la 4,4'-diéthoxybenzophénone, la 3,4-diméthoxybenzophénone, la 4,4'-diméthylbenzophénone, la 3,3'-dicyclobenzophénone, la 4-méthyl-4'-méthoxybenzophénone, la 2,2',3,3'-tétraméthylbenzophénone et la 2,2'-dichlorobenzophénone, et l'on peut également employer la benzophénone elle-même, c'est-à-dire sans aucun substituant.

Les benzophénones précédentes peuvent être représentées par la formule générale

35

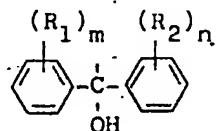


dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  représentent l'hydrogène, des halogènes ou des groupes alkyles, alcényles, alcoxy, amino, alkylamino ou dialkylamino, et  $m$  et  $n$  sont des entiers dont la somme est comprise entre 1 et 10.

- 5 On peut préparer un caoutchouc de polymère fortement insaturé comprenant une benzophénone dans ses chaînes moléculaires, par exemple par une méthode consistant à ajouter la benzophénone à une solution d'un caoutchouc de polymère "vivant" comportant un métal alcalin lié aux 10 extrémités de ses chaînes moléculaires, résultant de la polymérisation d'un monomère du type diène en présence d'un catalyseur à base de métal alcalin, et à faire réagir le polymère avec la benzophénone, ou encore par une méthode consistant à faire réagir un caoutchouc de polymère fortement insaturé en solution, par exemple avec un composé organique de métal alcalin, puis à faire réagir le polymère avec la benzophénone. Le catalyseur à base de métal alcalin peut être choisi parmi ceux généralement employés pour les polymérisations en solution, par exemple ceux à base de lithium, de sodium, 15 rubidium, césium, ou d'un complexe d'un tel métal avec un composé hydrocarboné ou un composé polaire (tel que le *n*-butyl-lithium, le 2-naphtyl-lithium, le complexe potassium-tétrahydrofurane ou le complexe potassium-diéthoxyéthane).

- La proportion de la benzophénone à introduire 25 dans le caoutchouc de polymère fortement insaturé est en moyenne d'au moins 0,1 mole, de préférence d'au moins 0,3 mole et mieux encore d'au moins 0,5 mole, en particulier d'au moins 0,7 mole, par mole des chaînes moléculaires du caoutchouc, car si cette proportion est inférieure à 0,1 mole, le degré de rebond ne 30 peut être amélioré. La limite supérieure pour la proportion de benzophénone est de 5 moles, car si cette proportion est supérieure, l'élasticité caoutchouteuse se trouve perdue.

- La benzophénone introduite dans les chaînes moléculaires du caoutchouc est liée en un groupement de formule 35 générale



ci-dessus définie aux atomes de carbone des chaînes moléculaires du caoutchouc.

L'endroit auquel la benzophénone est fixée peut être tout endroit de la chaîne moléculaire, mais de 5 préférence les extrémités.

Le caoutchouc de polymère fortement insaturé avec la benzophénone dans les chaînes moléculaires doit représenter au moins 10 %, et de préférence au moins 20 %, du poids du composant caoutchouteux total de la composition, 10 car si cette proportion est inférieure à 10 % l'effet d'amélioration du rebond est faible, et l'objectif de la présente invention ne peut être atteint.

Le caoutchouc de polymère fortement insaturé comportant la benzophénone peut être employé associé avec 15 d'autres caoutchoucs par exemple avec un caoutchouc d'un copolymère styrène/butadiène obtenu par polymérisation en émulsion, un caoutchouc de polybutadiène obtenu par polymérisation en émulsion, un caoutchouc de polybutadiène (à haute teneur en liaisons cis-1,4, à faible teneur en liaisons 20 cis-1,4, à faible et haute teneur en liaisons 1,2 etc...) obtenu par polymérisation en solution catalysée par un catalyseur à base de métal alcalin, un catalyseur de Ziegler ou un catalyseur alfine), avec un caoutchouc d'un copolymère styrène/butadiène (dont la teneur en styrène lié ne dépasse 25 pas 50% en poids, à faible et haute teneur en liaisons 1,2 etc), un caoutchouc de polyisoprène (à haute teneur en liaisons cis-1,4, à faible teneur en liaisons cis-1,4, etc...), ou encore avec des polyalcénamères ou avec du caoutchouc naturel.

La viscosité Mooney ( $ML_{1+4}$ , à 100°C) du caoutchouc de polymère fortement insaturé comprenant la benzophénone dans les chaînes est en général, de préférence, de 10 à 200, mieux encore de 20 à 150. Si en effet la viscosité est inférieure à 10, les caractéristiques mécaniques, par exemple la résistance à la traction, sont inférieures, tandis que 30 si elle dépasse 200, la miscibilité du polymère avec un autre caoutchouc est médiocre et le traitement du caoutchouc devient difficile, ce qui nuit à la résistance à la traction et aux autres propriétés de la composition obtenue.

Le composant de caoutchouc de la présente invention peut être employé en totalité ou en partie sous la forme d'un caoutchouc étendu aux huiles.

La présente composition de caoutchouc est mélangée, suivant le but et l'emploi que l'on se propose, avec divers agents ordinairement employés dans l'industrie du caoutchouc, au moyen d'un mélangeur tel qu'un broyeur à cylindres ou un mélangeur de Banbury, et le mélange obtenu est moulé et vulcanisé en vue de la production du produit caoutchouteux voulu. Des exemples d'agents de mélange comprennent le soufre, l'acide stéarique, l'oxyde de zinc, divers accélérateurs de vulcanisation (par exemple du groupe des thiophénoles, des thiurames et des sulfénamides), des agents de renforcement, par exemple diverses qualités de noirs de carbone (tels que les noirs HAF et ISAF) et la silice, des charges comme le carbonate de calcium et des huiles de traitements.

Comme la composition de caoutchouc selon cette invention apporte un compromis satisfaisant entre le rebond et la résistance au dérapage sur sol mouillé, elle convient particulièrement bien pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques automobiles, qui donnent ainsi une meilleure sécurité et permettent d'abaisser la consommation de carburant. Mais cette composition peut également servir pour la fabrication de pneumatiques de bicyclettes, semelles de chaussures et matériaux de revêtement de sols.

Les exemples qui suivent illustrent plus particulièrement la présente invention.

Exemple de production.

Production d'un caoutchouc comprenant une benzophénone dans les chaînes moléculaires :

(1) Réaction d'un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène (S-SBR) formé avec un catalyseur à base de lithium, avec une benzophénone :

On lave un réacteur de polymérisation en acier spécial de 2 litres, on le sèche et on le purge avec de l'azote sec, puis on y met 112,5 g de 1,3-butadiène, 37,5 g de styrène, 820 g de benzène, 0,75 g de tétrahydrofurane et 2,0 millimoles de n-butyl-lithium (en solution dans du n-hexane), et tout en

agitant on soumet le mélange à la polymérisation pendant 2 heures à 45°C. On ajoute ensuite 3,0 millimoles de 4,4'-bis(diméthylamino)-benzophénone (MAB) et on agite le mélange pendant 5 minutes pour faire réagir le polymère avec la MAB. On verse alors le mélange dans une solution méthanolique à 1 partie en poids de 2,6-di-t-butyl-p-crésol (BHT) pour 100 parties en poids pour coaguler le polymère formé, on sèche celui-ci sous pression réduite à 60°C pendant 24 heures puis on mesure sa viscosité Mooney 10 /S-SBR (2\*)/, le symbole \* désignant un caoutchouc avec une benzophénone dans les chaînes moléculaires (ceci est également valable dans ce qui suit).

A titre comparatif, on effectue la polymérisation suivant la même formule que ci-dessus, mais sans faire réagir le polymère avec la MAB, et on verse le mélange réactionnel dans une solution méthanolique contenant du BHT pour coaguler le polymère formé, ce qui donne un S-SBR sans MAB /S-SBR (1)/.

(2) Réaction d'un caoutchouc de polybutadiène formé 20 en présence d'un catalyseur à base de lithium (S-BR) avec une benzophénone :

On lave un réacteur de polymérisation en acier spécial de 2 litres, on le séche et on le purge avec de l'azote sec puis on y met 150 g de 1,3-butadiène, 820 g. 25 de benzène, 0,3 à 0,5 millimole d'éther diméthyllique du diéthylène glycol (giglyme) et 1,3 millimole de n-butyl-lithium (en solution dans du n-hexane), et tout en agitant on soumet le mélange à la polymérisation pendant 1 heure à 40°C. On ajoute ensuite 1,5 mole, par mole du catalyseur, 30 de 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone (MAB) et on agite le mélange pendant 5 minutes pour faire réagir le polymère avec la MAB, puis on verse le mélange dans une solution méthanolique à 1,5 % en poids de 2,6-di-t-butyl-p-crésol (BHT) pour coaguler le polymère formé. On sèche celui-ci 35 sous pression réduite à 60°C pendant 24 heures et on mesure sa viscosité Mooney /S-BR(2\*), S-BR(4\*), S-BR(6\*), et S-BR(8\*)/.

A titre comparatif, on effectue la polymérisation suivant la formule ci-dessus, mais sans faire réagir le polymère avec la MAB, on verse le mélange réactionnel dans

une solution méthanolique contenant du BHT pour coaguler le polymère, puis on sèche celui-ci, ce qui donne un S-BR sans MAB [S-BR(1), S-BR(3), S-BR(5) et S-BR(7)].

(3) Réaction avec une benzophénone d'un produit de lithiation d'un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène (E-SBR) formé par polymérisation en émulsion d'un produit de lithiation de caoutchouc de *cis*-1,4-polybutadiène (*cis*-BR) avec un catalyseur de Ziegler :

On dissout dans du toluène un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène (à 35% en poids de styrène lié) [E-SBR(1)] obtenu par une polymérisation en émulsion de la manière usuelle, un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène (à 40 % en poids de styrène lié) [E-SBR (2)] obtenu par polymérisation en émulsion de la manière usuelle, ou un caoutchouc de *cis*-1,4-polybutadiène (à 98 moles % de liaisons *cis*-1,4 ; produit Nipol 1220 de Nippon Zeon Co., Ltd.) obtenu avec un catalyseur de Ziegler, et on coagule avec du méthanol. On répète cette opération deux fois pour éliminer les impuretés, puis on sèche le produit de la même manière qu'en (1) ci-dessus.

Dans 1300 g de benzène anhydre on dissout 130 g du E-SBR(2) ou du *cis*-BR(1) purifié et on ajoute 4,6 millimoles de n-butyl-lithium et 4,6 millimoles de tétraméthyl-éthylène-diamine, on fait réagir le mélange à 70°C pendant 1 heure puis on lui ajoute 6,9 millimoles de MAB et on fait réagir pendant 5 minutes. On coagule ensuite le produit de réaction et on le sèche de la même manière que ci-dessus en (1) [E-SBR(3\*), cis-BR(2\*)].

Le tableau 1 ci-après résume les propriétés des caoutchoucs de polymères décrits ci-dessus de 1 à 3. Le mode de liaison des motifs de butadiène est déterminé par spectroscopie infrarouge ordinaire, et la proportion de MAB introduite dans les chaînes moléculaires du caoutchouc est déterminée par RMN-<sup>13</sup>C.

TABLEAU 1

	Styrene lié (% en poids)	Motif à liaison 1,2 (moles %)	Viscosité Mooney (ML <sub>1+4</sub> , 100°C)	Proportion de MAB introduite (moles par mole des chaînes moléculaires du caoutchouc)	Méthode d'in- troduction de la MAB
S-SBR (1)	24,9	35,5	55	0	Méthode I
S-SBR (2*)	24,8	36,0	53	0,9	Méthode I
E-SBR (1)	35	-	80	0	Méthode II
E-SBR (2)	40	-	70	0	Méthode II
E-SBR (3*)	40	-	78	2,7	Méthode II
Cis BR (1)	-	-	42	0	Méthode II
Cis BR (2*)	-	-	45	2,7	Méthode II
S-BR (1)	-	68	71	0	Méthode I
S-BR (2*)	-	68	69	0,9	Méthode I
S-BR (3)	-	70	40	0	Méthode I
S-BR (4*)	-	70	58	0,9	Méthode I
S-BR (5)	-	63	69	0	Méthode I
S-BR (6*)	-	63	70	0,9	Méthode I
S-BR (7)	-	75	67	0	Méthode I
S-BR (8*)	-	75	68	0,9	Méthode I

Notes pour le tableau 1

S-SBR : Caoutchouc de copolymère styrène/butadiène obtenu par polymérisation en présence d'un catalyseur à base lithium.

5 S-BR : Caoutchouc de polybutadiène obtenu par polymérisation en présence d'un catalyseur à base de lithium

E-SBR : Caoutchouc de copolymère styrène/butadiène obtenu par polymérisation en émulsion

cis-BR : Nipol 1220 (à 98 moles % de liaisons cis-1,4, de  
10 Nippon Zeon Co., Ltd.)

Méthode I : On fait réagir avec la MAB le caoutchouc de polymère vivant ayant du lithium lié aux extrémités des chaînes moléculaires

Méthode II : On fait réagir le polymère caoutchouteux avec  
15 un composé de lithium puis avec la MAB.

**EXEMPLE 1 :**

On malaxe, suivant la formule de mélange du tableau 2 ci-après, dans un mélangeur de Brabender de 250 ml de capacité, en vue d'obtenir des compositions de caoutchouc,  
20 le caoutchouc de copolymère styrène/butadiène obtenu par polymérisation avec un catalyseur à base de lithium et que l'on a fait réagir avec de la MAB /S-SBR (2<sup>1/2</sup>), ce même copolymère styrène/butadiène mais qui n'a pas réagi avec la MAB /S-SBR (1), ou bien le caoutchouc de cis-1,4 polybutadiène.

25 /cis-BR(1) obtenu par polymérisation avec un catalyseur de Ziegler, avec les divers agents de mélanges indiqués, le soufre et l'accélérateur de vulcanisation étant ajoutés dans des proportions donnant l'état de vulcanisation optimal après vulcanisation des compositions.

30 On vulcanise sous pression chacune de ces compositions de caoutchouc à 160°C pendant 15 à 25 minutes, pour en former des éprouvettes.

T A B L E A U 2  
Formule de mélange

	Ingrédients	Parties en poids
5	Caoutchouc dont on part (voir les tableaux 3 à 7)	100
	Noir de carbone HAF	50
	Huile de traitement aromatique	10
10	ZnO (N° 3)	3
	Acide stéarique	2
	Soufre	
15	N-oxydiéthylène-2-benzothiazil-sulfénamide ou N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide	Proportions variables (voir les tableaux 3 à 7)

On détermine les propriétés des produits vulcanisés, les résultats obtenus étant groupés dans le tableau 3.

Le degré de rebond est mesuré à 53°C au moyen d'un instrument de mesure Tripso Dunlop.

20 La résistance au dérapage sur sol mouillé est déterminée à 23°C au moyen d'un appareil portatif (Stanley Company), sur une surface de route suivant l'ASTM E-303-74 (marche de sécurité, type B usage extérieur de 3M Company).

2526030

13

TABLEAU 3

Rubrique	Essai N°	Comparatif						Invention					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S-SBR (1)	100	-	70	50	-	80	70	50	20	-	-	-	-
S-SBR (2*)	-	-	-	-	100	20	30	50	80	90	70	70	50
Cis-SBR (1)	-	100	30	50	-	-	-	-	-	10	30	30	50
Soufre	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Accélérateur de vulcanisation	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Rebond (%)	59	61	59	60	65	61	62	63	64	64	64	64	63
Résistance au dérapage sur sol mouillé	75	50	67	62	75	75	75	75	75	72	72	67	62
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	229	185	213	196	228	226	230	230	225	220	220	214	202
Allongement (%)	440	430	440	440	420	430	440	430	430	430	440	440	430
Résistance à la traction à 300% d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> )	130	113	122	120	136	133	133	135	136	130	124	123	

Note: L'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiaazylsulfénamide.

En comparant le S-SBR (1) (essai N° 1) sans benzophénone avec le S-SBR (2\*) (essai N° 5) contenant une benzophénone, on voit que l'introduction de la benzophénone conduit à un meilleur rebond. De plus, si l'on compare un mélange de S-SBR(1) et de S-SBR(2\*) (essai N° 7) avec un mélange de S-SBR(1) et de cis-BR(1) (essai N° 3) qui est une composition connue pour bandes de roulement de pneumatiques, on voit que le premier mélange a nettement une meilleure résistance au dérapage sur sol mouillé et un meilleur rebond que le second.

EXEMPLE 2 :

Suivant la formule du tableau 2 précédent et en procédant de la même manière que dans l'exemple 1 on malaxe, pour former diverses compositions de caoutchouc, un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène obtenu par polymérisation avec un catalyseur à base de lithium et contenant la MAB /B-SBR(2\*)/, ce même caoutchouc de copolymère styrène/butadiène mais sans MAB /S-SBR(1)/, et un caoutchouc de polybutadiène obtenu par polymérisation avec un catalyseur à base de lithium et contenant la MAB /S-BR(2\*), S-BR(4\*), S-BR(8\*)/, ou bien ces caoutchoucs mais sans MAB /S-BR(1), S-BR(3), S-BR(7)/, avec les divers agents de mélange.

On vulcanise ces compositions à la presse pendant 15 à 25 minutes à 160°C pour en former des éprouvettes qui sont soumises aux essais comme dans l'exemple 1, les résultats obtenus étant groupés dans les tableaux 4-1 et 4-2.

(Voir tableaux pages suivantes)

TABLEAU 4-1

Rubrique	Essai N°	Comparatif					Invention					Comparatif			Invention		
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	25	25	
S-SBR (1)		100	-	90	50	-	90	50	-	90	50	-	-	-	90	50	
S-BR (1)		-	100	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
S-BR (2*)		-	-	-	-	100	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	
S-BR (3)		-	-	-	-	-	-	-	100	10	50	-	-	-	-	-	
S-BR (4*)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	10	10	50	50	
Soufre (parties en poids)	1,8	1	1,8	1,8	1	1,8	1,8	1	1,8	1	1,8	1	1,8	1	1,8	1,8	
Accélérateur de vulcanisa-	1,4	2	1,4	1,4	2	1,4	1,4	2	1,4	2	1,4	2	1,4	2	1,4	1,4	
tioh (parties en poids)																	
Rebond (%)	59	57	58	55	65	60	63	55	58	56	60	60	60	60	60	61	
Résistance au dérapage sur sol mouillé	75	76	75	76	76	75	76	78	75	76	78	75	76	75	75	76	
Résistance à la traction (kg/cm²)	229	185	212	196	188	215	201	178	210	190	175	215	215	215	200	200	
Allongement (%)	440	400	430	420	400	430	410	390	430	420	385	430	430	430	410	410	
Résistance à la traction à 300% (kg/cm²)	130	126	130	128	128	130	129	123	129	126	130	130	130	130	128	128	

Note: L'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide quand sa proportion est de 1,4 partie en poids, et le N-oxydiéthylène-2-benzothiazyl-sulfénamide quand sa proportion est de 2 parties en poids.

2526030

16

TABLEAU 4-2

Rubrique	Essai N°	Comparatif				Invention
		26	27	28	29	
S-SBR (1)	-	50	-	50	-	-
S-SBR (2*)	-	-	-	-	100	50
S-BR (7)	100	50	-	-	-	50
S-BR (8*)	-	-	100	50	-	50
Soufre (parties en poids)	1	1,8	1	1,8	1,8	1,8
Accélérateur de vulcanisation (pp)	2	1,4	2	1,4	1,4	1,4
Rebond (%)	55	55	65	63	65	61
Résistance au dérapage sur sol mouillé	78	77	78	77	75	77
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	180	199	190	205	228	197
Allongement (%)	390	420	400	420	420	410
Résistance à la traction à 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	125	130	129	132	136	131

Note: Les accélérateurs de vulcanisation sont les mêmes que dans la note au tableau 4-1.

Dans le cas de l'association du S-SBR sans MAB et de S-BR sans MAB non plus (essai comparatif), les tableaux 4-1 et 4-2 montrent que le rebond est inférieur à ce qu'on pourrait attendre de l'additivité, mais si l'un au moins des composants contient de la MAB (essai selon l'invention), le rebond est supérieur à l'additivité.

5 EXEMPLE 3 :

On malaxe comme dans l'exemple 1, suivant la formule de mélange du tableau 2 précédent, pour obtenir diverses compositions caoutchouteuses, un caoutchouc de copolymère styrène/butadiène (à 35 % de styrène lié) /E-SBR(1)/ obtenu par polymérisation en émulsion, du E-SBR(3\*) obtenu par lithiation du E-SBR(2) puis réaction du produit formé avec la MAB, un caoutchouc de cis-1,4-polybutadiène /cis-BR(1)/ obtenu avec un catalyseur de Ziegler, ou du cis-BR(2\*) obtenu par lithiation de cis-BR(1) puis réaction du produit formé avec la MAB, avec les divers agents de mélange (le soufre étant ajouté à raison de 1,8 partie en poids et le N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide comme accélérateur de vulcanisation à raison de 1,4 partie en poids). On vulcanise ensuite à la presse toutes ces compositions pendant 15 à 25 minutes à 160°C pour en former des éprouvettes qui sont soumises aux essais comme dans l'exemple 1, les résultats obtenus étant donnés au tableau 5.

2526030

18

TABLEAU 5

Rubrique	Essai N°	Comparatif			Invention			Comparatif			Invention		
		33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	
E-CBR (1)		100	-	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
E-SBR (2)		-	-	-	-	-	100	50	50	-	-	-	-
E-SBR (3*)		-	-	-	-	-	-	-	-	100	50	50	50
Cis BR (1)		-	100	50	-	-	-	50	-	-	50	-	-
Cis BR (2*)		-	-	-	100	50	-	-	50	-	-	50	-
Rebond (%)		46	61	53	66	60	42	56	59	47	60	63	
Résistance au dérapage sur-sol mouillé		81	50	73	50	73	62	73	73	82	73	73	
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )		280	185	226	178	229	275	230	235	270	230	238	
Allongement (%)		490	430	460	420	450	500	460	460	490	450	460	
Résistance à la traction à 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )		148	113	129	119	135	150	131	135	153	136	134	

## EXEMPLE 4 :

On mélange comme dans l'exemple 1, suivant la formule du tableau 2 précédent, pour obtenir diverses compositions caoutchouteuses, un mélange 50:50 en poids de caoutchouc naturel (CN) et d'un caoutchouc de polybutadiène obtenu par polymérisation avec un catalyseur à base de lithium /S-BR(1), S-BR(5) ou S-BR(7) et/ou d'un caoutchouc obtenu par introduction de MAB dans le caoutchouc précédent /S-BR(2\*)<sup>\*</sup>, S-BR(6\*)<sup>\*</sup> ou S-BR(8\*)<sup>\*</sup>, avec les divers agents de mélange, puis on vulcanise à la presse toutes ces compositions pendant 15 minutes à 160°C pour en former des éprouvettes qui sont soumises aux essais comme dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau 6.

(Voir tableau page suivante)

2526030

20

TABLEAU 6

Rubrique	Essai N°	Comparatif				Invention			
		44	45	46	47	48	49	50	51
CN		100	50	50	-	-	50	50	50
S-BR (1)		-	50	-	-	-	-	-	-
S-BR (2*)		-	-	-	-	-	50	-	-
S-BR (5)		-	-	50	-	-	-	-	-
S-BR (6*)		-	-	-	-	100	-	50	-
S-BR (7)		-	-	-	50	-	-	-	-
S-BR (8*)		-	-	-	-	-	-	-	50
Soufre		2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Accélérateur de vulcanisation	0,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Rebond (%)		63	62	62	60	65	66	66	65
Résistance au dérapage sur sol mouillé		68	73	71	74	74	73	71	74
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	301	211	212	213	185	194	205	193	
Allongement (%)	530	450	440	440	400	400	410	390	
Résistance à la traction à 300 % (kg/cm <sup>2</sup> )	164	122	122	125	126	133	131	132	

Note: L'accélérateur de vulcanisation est le N-oxydiéthylène-2 benzothiazyl-sulfénamide.

## EXEMPLE 5 :

On prépare un caoutchouc de polymère styrène/butadiène contenant la 4,4'-diaminobenzophénone /S-SBR(2<sup>\*</sup>)<sub>7</sub>, ayant les mêmes propriétés que le S-SBR(2<sup>\*</sup>)<sub>7</sub>,

5 en recommençant le procédé de la partie (1) de l'exemple de production précédent, sauf que l'on utilise la benzophénone ci-dessus à la place de MAB, et on prépare également un caoutchouc de polybutadiène contenant la 4,4'-diaminobenzophénone /S-BR(2<sup>\*</sup>)<sub>7</sub> ayant les mêmes propriétés que le S-BR(2<sup>\*</sup>)<sub>7</sub>, en

10 répétant la parties (2) de l'exemple de production précédent, sauf que l'on utilise cette benzophénone à la place de MAB.

On mélange chacun de ces caoutchoucs avec divers ingrédients de la même manière que dans l'exemple 1, suivant la formule de mélange du tableau 2 précédent, pour

15 obtenir diverses compositions caoutchouteuses que l'on vulcanise à la presse à 160°C pendant 15 à 25 minutes pour en former des éprouvettes, lesquelles sont essayées comme dans l'exemple 1. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 7.

(Voir tableau page suivante)

2526030

22

TABLEAU 7

Rubrique	Essai N°		Comparatif		Invention		
	52	53	54	55	56.	57	58
S-SBR (1)	100	-	50	-	-	50	80
S-SBR (2*)	-	-	-	100	-	-	20
S-BR (1)	-	100	50	-	-	-	-
S-BR (2*)	-	-	-	-	100	50	-
soufre	1,8	1	1,8	1,8	1	1,8	1,8
Accélérateur de vulcanisation	1,4	2	1,4	1,4	2	1,4	1,4
Rebond (%)	59	57	55	64	64	61	61
Résistance au dérapage sur sol mouillé	75	76	76	75	76	76	75
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> )	229	185	196	225	188	199	228
Allongement (%)	440	400	420	430	400	410	430
Résistance à la traction à 300% d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> )	130	126	128	136	130	130	131

Note: Les accélérateurs de vulcanisation employés sont indiqués dans la note au tableau 4-1 précédent.

## REVENDICATIONS

- 1.- Composition de caoutchouc comprenant au moins 10 % en poids, par rapport au composant caoutchouc total, d'un caoutchouc de polymère fortement insaturé dans les chaînes moléculaires duquel a été introduite une benzophénone dans une proportion d'environ 0,1 mole par mole des chaînes moléculaires du caoutchouc.
- 2.- Composition selon la revendication 1 dans laquelle le caoutchouc de polymère fortement insaturé contenant la benzophénone dans ses chaînes moléculaires a été obtenu par réaction d'un caoutchouc de polymère du type diène "vivant", ayant un métal alcalin lié aux extrémités des chaînes moléculaires, avec la benzophénone.
- 3.- Composition selon la revendication 1 dans laquelle le caoutchouc de polymère fortement insaturé contenant la benzophénone dans ses chaînes moléculaires a été obtenu par réaction avec la benzophénone d'un caoutchouc de polymère fortement insaturé auquel un métal alcalin a été ajouté aléatoirement aux chaînes moléculaires.
- 4.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la benzophénone est de formule générale



dans laquelle les symboles  $R_1$  et  $R_2$  représentent des halogènes ou des groupes alkyles, cycloalkyles, alcényles, alcoxy, amino, alkylamino ou dialkylamino, et  $m$  et  $n$  sont des entiers dont la somme est comprise entre 1 et 10.